

B5

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63109175 A**

(43) Date of publication of application: **13.05.88**

(51) Int. Cl

**C23C 22/08**

(21) Application number: **61255306**

(22) Date of filing: **27.10.86**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL  
CORPOKAYAMA PREF GOV**

(72) Inventor: **KIMURA HAJIME  
MOCHIZUKI KAZUO  
OKANO SHINOBU  
KAWASAKI HITOSHI  
HIRAMATSU MINORU**

**(54) PHOSPHATING METHOD GIVING SUPERIOR  
ADHESION TO PAINT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a phosphate film having superior adhesion to paint and corrosion resistance as an underlayer to be painted on a Zn alloy plated steel sheet in a short time by using a phosphating soln. contg. a specified amt. of an acidic phosphoric ester.

CONSTITUTION: When a Zn alloy plated steel sheet is phosphated to form a phosphate film, a phosphating soln.

prepd. by adding 0.1W10g/l at least one kind of acidic phosphoric ester to a conventional phosphating soln. is used. The acidic phosphoric ester added may be selected among acidic mono- and diphosphoric esters represented by formulae  $(RO)_2PO_2H$  and  $(RO)PO_3H_2$  (where R is alkyl, aryl or the like) and acidic pyrophosphoric esters. The Zn alloy plated steel sheet is produced by electroplating, hot dipping or composite plating. Thus, a dense stable phosphate film is formed by high-speed phosphating.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-109175

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月13日

C 23 C 22/08

8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 塗料密着性に優れたりん酸塩処理法

⑯ 特 願 昭61-255306

⑰ 出 願 昭61(1986)10月27日

⑱ 発 明 者 木 村 肇 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 望 月 一 雄 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 発 明 者 岡 野 忍 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉑ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉒ 出 願 人 岡 山 県 岡山県岡山市内山下2丁目4番6号

㉓ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

塗料密着性に優れたりん酸塩処理法

2. 特許請求の範囲

(1) Zn系めっき鋼板にりん酸塩処理により塗料密着性に優れたりん酸塩皮膜を化成せしめるに際し、前記りん酸塩処理液として、少なくとも1種の酸性りん酸エステルを0.1～10g/l添加したりん酸塩処理液を使用することを特徴とする塗料密着性に優れたりん酸塩処理法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、鋼板のりん酸塩処理法に関し、特に、Zn系めっき鋼板の塗装において、優れた塗料密着性と耐食性を与える塗装下地用りん酸塩皮膜を短時間で形成させる方法に関する。

<従来技術とその問題点>

従来、Znめっき鋼板の塗料密着性、耐食性を向上させるために、塗装前処理として、その表面にりん酸亜鉛皮膜を施すことが一般に行われてい

る。

最近では高品質の製品を多量に生産するために化成皮膜処理に種々の改良が加えられている。

特に、鋼帯等のコイル状の金属材料にりん酸亜鉛被膜を施し、これに塗装を施した後、成形加工を行うプレコート製品の場合には、優れた塗料密着性、耐食性および短時間で皮膜形成を行う高速処理性が要求される。

すなわち、プレコート製品の場合には、塗装後に折曲加工されるため、この成形加工の際に塗膜が剥離したり、亀裂を生じたりすることは許されない。また、生産性向上の面から、通常法で1～2分の化成処理時間が必要とされているが、プレコートメタル(PCM)処理工程の場合には数秒以内の短時間で皮膜形成を行うことが必要である。

一般に、Zn系めっき鋼板をりん酸塩処理したりりん酸亜鉛皮膜の主成分はホバイト $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ であり、無機塩の結晶である。この皮膜が厚すぎると成形加工の際に結晶性皮膜層の破壊を生

じ、塗料密着性の大きな劣化原因となり、薄すぎると皮膜の被覆率が下がり、ポーラスとなるので耐食性が低下する。

上記の目的のため、従来種々の改良が提案されているが、いずれも十分なものとは言えなかった。例えば特公昭57-7232号には下記の技術が開示されている。

「鉄、亜鉛もしくは亜鉛合金の金属にりん酸亜鉛皮膜を化成せしめるに際し、結合りん0.5～2.5 wt%を有するデンプンもしくはその酸分解生成物のりん酸エステル化物をりん酸亜鉛処理浴に0.01～0.5% (w/v)の割合で添加したりん酸亜鉛皮膜化成浴を使用する。」

しかし、デンプン誘導体は組成が一定せず、りん酸塩処理性にバラツキを生じる原因となるとともに、さらに化成浴中に乳酸等の有機酸およびフッ素化合物を添加して、素地のエッチングを促進させることにより、短時間処理を達成せねばならないなど、浴コントロールが複雑である。

テル等の酸性を示すりん酸エステルであればいかなるものを用いてもよい。りん酸基と結合するRO基(Rはアルキル基、アリール基等)は置換基を有するものでもよい。

酸性りん酸エステルの1例を以下に挙げるが、本発明の酸性りん酸エステルはこれらに限定されるものではない。

(モノまたはジ)メチルアシッド  
ホスフェート、

(モノまたはジ)エチルアシッド  
ホスフェート

(モノまたはジ)イソプロピルアシッド  
ホスフェート、

(モノまたはジ)β-クロロエチルアシッド  
ホスフェート、

(モノまたはジ)ブチルアシッド  
ホスフェート、

ブチルピロホスフェート、

ブトキシエチルアシッドホスフェート、

2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、

#### <発明の目的>

本発明の目的は、りん酸塩処理液を改良することにより、緻密で安定なりん酸塩皮膜を形成させることができ、しかも高速処理によるりん酸塩処理が可能なりん酸塩処理法を提供するにある。

#### <発明の構成>

本発明は、Zn系めっき鋼板にりん酸塩処理により塗料密着性に優れたりん酸塩皮膜を化成せしめるに際し、前記りん酸塩処理液として、少なくとも1種の酸性りん酸エステルを0.1～10g/l添加したりん酸塩処理液を使用することを特徴とする塗料密着性に優れたりん酸塩処理法を提供する。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明者等はりん酸塩処理液中に添加する種々の添加剤について検討した結果酸性りん酸エステルが優れた効果を示すことを知見した。

酸性りん酸エステルとしては $(RO)_2PO_2H$ 、 $(RO)PO_3H_2$ で示されるモノ又はジりん酸エステル、酸性亜りん酸エステル、酸性ピロりん酸エス

ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、  
エチレングリコールアシッドホスフェート、  
(モノまたはジ)(2-ヒドロキシエチル)

メタクリレートアシッド  
ホスフェート、

(モノまたはジ)トリデシルアシッド  
ホスフェート、

2-メタアクリロイルオキシエチルアシッド  
ホスフェート、

ビス(2-エチルヘキシル)ホスフォリック  
アシッド、

(モノまたはジ)ブチルホスフォリック  
アシッド、

(モノまたはジ)イソデシルホスフォリック  
アシッド、

酸性りん酸エステルはりん酸塩処理浴中に添加して安定であり、また、単独および2種以上の添加において優れた効果を示す。なお、水に溶解しにくいものは予めメタノール等の有機溶剤で溶かした液を添加する。

本発明の酸性りん酸エステルは、りん酸、亜りん酸、ピロリン酸等のりん酸の水酸基をアルキルオキシ、アリールオキシ基等で置換したものであり、水素が少なくとも1つ未置換で残ったものをいう。正りん酸エステルの場合はモノまたはジりん酸エステルであり、トリりん酸エステルのように水素が残らないエステルとは異なり酸性を有する。このため反応性に富むので特別なエッチング剤の添加を必要とせず、また高速処理に適する。酸性りん酸エステルの添加濃度は0.1～10 g/lの範囲とする。0.1 g/l未満ではほとんど添加効果がなく、一方、10 g/l超ではエッチング作用が強くなり過ぎる。

従来のりん酸塩処理液中に酸性りん酸エステルを添加した場合の効果は次のように考えられる。

塗料密着性：りん酸塩処理皮膜成分の一部が有機物で構成されるため、塗料との相溶性がよくなり、塗料密着性が向上する。

耐食性：従来のりん酸塩皮膜に比べて欠陥が少なく、緻密な皮膜の形成により、耐食性が

向上する。

高速処理性：酸性のりん酸エステル類を添加することにより、Zn系めっき面のエッチングを促進し、短時間で高速処理を可能とする。

本発明のZn系めっきとしては次のものを含む

- (1) 電気亜鉛めっき、熔融亜鉛めっきなどの亜鉛めっき。また、これらにリフロー処理を行ったもの。
- (2) ZnとNi, Co, Fe, Cr, Mn, Mo, W, V, Ti, Zr, Sn, Pなどのうち1種以上を含むZn系合金めっき。
- (3) ZnとAl, Cr, Sn, Si, などのうち1種以上を含む熔融Zn系合金めっき。
- (4) 上記(1)、(2)または(3)にさらにSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>などの酸化物のうち1種以上を分散含有するZn系合金複合めっき。
- (5) 上記(1)～(4)のめっきを多層に形成した積層めっき及び上層にFeめっきあるいはFeリッチなめっきを施した積層めっき。

#### <実施例>

以下に実施例により本発明を具体的に述べる。

第1図は本発明の方法によるりん酸塩処理時間と皮膜付着量の関係を示すグラフである。図に示すように、いずれのZn系めっき鋼板においても、本発明方法によれば、3秒処理で目標付着量1.5 g/m<sup>2</sup>を達成しており、高速処理が可能である。

なお、りん酸塩処理条件は次のとおりである。

- (1) 日本バーカライジング製バーコレンZで表面調整を行なう(室温で3秒浸漬)。

- (2) 次いで、標準りん酸塩処理液

亜鉛イオン	2.6 g/l
ニッケルイオン	0.3 g/l
りん酸イオン	11.0 g/l
硝酸イオン	0.5 g/l
ふっ素イオン	0.1 g/l

に電気Znめっき鋼板(第1図○印)[付着量1.5 g/m<sup>2</sup>]の処理においては、ジエチルアシッドホスフェートを3 g/l添加した液組成を用いた。

Zn-Ni合金めっき鋼板(第1図△印)[付着量

酸性りん酸エステルを添加するりん酸塩処理液は従来用いられているものでよく、主成分は例えば、次の範囲のもので、Zn系めっき鋼板にりん酸塩処理を行うことを目的とするものであればよい。

亜鉛イオン	0.1～10 g/l
ニッケルイオン	0.1～5 g/l
りん酸イオン	1～40 g/l
硝酸イオン	0.1～5 g/l
ふっ素イオン	0.1～5 g/l

酸化剤として硝酸イオン以外に亜硝酸イオン、塩素酸イオン、または過酸化水素を使うこともできる。

全酸度、遊離酸度、酸比はZn系めっき鋼板の種類および処理時間によって適宜設定する。また、液温は40～70℃の範囲であればよい。りん酸塩処理タイプとして、浸漬タイプ、スプレータイプいずれも使用できる。

15 g/m<sup>2</sup>、Ni含有率10wt%]の処理においては、モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェートを5 g/l添加した液組成を用いた。

Zn-A<sub>2</sub>合金めっき鋼板(第1図口印)[付着量50 g/m<sup>2</sup>、A<sub>2</sub>含有率4wt%]の処理においては、ジブチルホスフォリックアシッドを8 g/l添加した液組成を用いた。

第1表に前記の標準りん酸塩処理液に種々の酸性りん酸エステルを添加した液を用いて処理した後、次の塗装を施し、塗料密着性と耐食性を調べた結果を示す。

塗料：関西ペイント製マジクロン#1000

(アクリル系家電用塗料)

焼付：160℃×20分

塗膜厚：25～30 μm

#### 1) 塗料密着性

塗装板を180度折曲げ屈曲部に粘着テープを貼り、これを急激に剥離して、塗膜の剥離状態を観察し、評価した。

- ◎ 剥離なし
- 極くわずかに剥離
- △ わずかに剥離
- × 全面剥離

#### 2) 塗装板の耐食性

塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)で電気Znめっき鋼板は10日後、Zn-Ni合金めっき鋼板は30日後、Zn-A<sub>2</sub>合金めっき鋼板は20日後、Zn-Co-SiO<sub>2</sub>複合めっき鋼板は40日後、塗膜のクロスカット部におけるふくれ発生状態を観察した。

- ◎ ふくれなし
- ふくれ幅2mm以下
- △ ふくれ幅2～5mm
- × ふくれ幅5mm以上

第1表から明らかなように本発明の方法によれば、塗料密着性と耐食性の優れた塗装下地用りん酸塩皮膜が得られる。

第 1 表 ( そ の 1 )

めっき鋼板	りん酸エステル類・添加濃度 (g/l)	塗料密着性	耐食性	
電気Znめっき (付着量 15 g/m <sup>2</sup> )	添加なし	△	×	比較例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 0.05g/l	△	△	比較例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 0.1 g/l	○	○	発明例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 1 g/l	◎	○	発明例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 5 g/l	◎	◎	発明例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 10 g/l	○	◎	発明例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 20 g/l	△	◎	比較例
	ジ-エチルアシッドホスフェート 3 g/l + モノ-エチレンジクロールアシッドホスフェート 3 g/l	◎	◎	発明例
Zn-Ni 合金めっき (付着量 15 g/m <sup>2</sup> Ni含有率 10wt%)	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 0.05g/l	△	△	比較例
	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 0.1 g/l	△	○	発明例
	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 1 g/l	○	○	発明例
	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 5 g/l	◎	◎	発明例
	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 10 g/l	○	◎	発明例
	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 20 g/l	△	◎	比較例
	モノ-β-クロロエチルアシッドホスフェート 3 g/l + モノ-(2-ヒドロキシエチル)メタクリレート アシッドホスフェート 3 g/l	◎	◎	発明例

第 1 表 ( そ の 2 )

めっき鋼板	りん酸エステル類・添加濃度 (g/l)	塗料密着性	耐食性	
Zn-Al合金めっき (付着量 50 g/m <sup>2</sup> Al含有率 4 wt%)	ジブチルホスフォリックアシッド 0.05g/l	△	△	比較例
	ジブチルホスフォリックアシッド 0.1 g/l	○	○	発明例
	ジブチルホスフォリックアシッド 1 g/l	◎	○	発明例
	ジブチルホスフォリックアシッド 5 g/l	◎	◎	発明例
	ジブチルホスフォリックアシッド 10 g/l	○	◎	発明例
	ジブチルホスフォリックアシッド 20 g/l	△	◎	比較例
	ジブチルホスフォリックアシッド モノ-2-エチルヘキシルアシッドホスフェート 3 g/l + 3 g/l	◎	◎	発明例
Zn-Co-SiO <sub>2</sub> 複合 めっき (付着量 30 g/m <sup>2</sup> Co含有率 1.5 wt% SiO <sub>2</sub> 含有率 0.5 %)	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 0.05g/l	△	△	比較例
	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 0.1 g/l	◎	○	発明例
	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 1 g/l	◎	○	発明例
	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 5 g/l	◎	◎	発明例
	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 10 g/l	◎	○	発明例
	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 20 g/l	◎	△	比較例
	2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート ジソデシルホスフォリックアシッド 3 g/l + 3 g/l	◎	◎	発明例

本発明は第1表に示すようにZn系めっき鋼板だけでなく、ZnもしくはZn合金の金属にも適用することができる。

また、本発明のりん酸塩処理後、必要に応じてクロムシーリングを施すことにより、さらに耐食性向上等の性能アップをはかることができる。

#### <発明の効果>

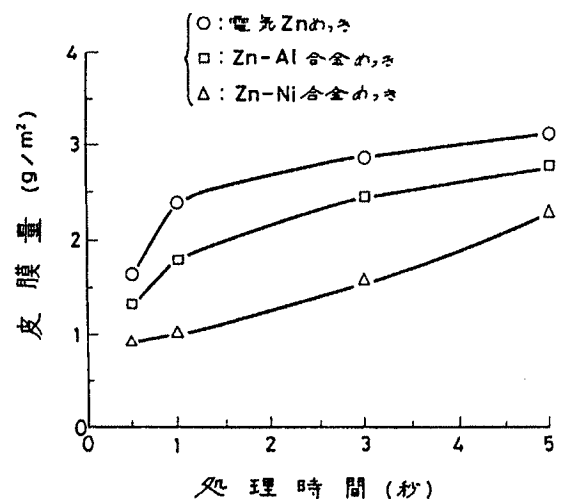
本発明方法は、りん酸塩処理液中に所定量の酸性りん酸エステルを添加することにより優れた塗料密着性と耐食性を与える塗装下地用皮膜を形成することができる。

またりん酸塩皮膜を短時間で形成することができるので、プレコートメタル処理工程等での高速処理性が良い。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はりん酸塩処理時間と皮膜付着量を示すグラフである。

FIG. 1



第1頁の続き

⑫発明者	川崎	仁士	岡山県岡山市伊福町4丁目3番18号 岡山県工業技術センター内
⑬発明者	平松	実	岡山県岡山市伊福町4丁目3番18号 岡山県工業技術センター内